

POLYURETHANE ADHESIVE COMPOSITION AND COATED MATERIAL MADE BY USING THE COMPOSITION

http:// Patent number: JP2000256639
Publication date: 2000-09-19
Inventor: WATANABE NORIBUMI; NAKAMURA NAOTOSHI; MASHITA YUKIFUMI
Applicant: TOYO INK MFG CO LTD
Classification:
- international: C09J175/04; C09J7/02
- european:
Application number: JP19990059556 19990308
Priority number(s):

Abstract of JP2000256639

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which is free from leaving of the adhesive when the coated material is peeled off by blending a polyfunctional isocyanate compound with a polyurethane reaction product obtained through the reaction of a polyester polyol, a polyether polyol and an organic polyisocyanate by using a specified number of catalysts in the presence of a tackifier having a functional group reactive with an NCO group.
SOLUTION: Two catalysts are used. It is desirable that at least one of them comprises an organometallic compound and at least one of them comprises an organotin compound. Two catalysts used preferably comprise tin 2- ethylhexanoate and dibutyltin laurate, the weight ratio of the former to the latter preferably being less than 1:1. It is desirable that the tackifier (e.g. a rosin ester) is present in an amount of 5-40 wt.% in the polyurethane and that the temperature at which the polyurethane is obtained is 100 deg.C or lower. The composition has high cohesive power.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-256639

(P2000-256639A)

(43)公開日 平成12年9月19日(2000.9.19)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 9 J 175/04
7/02
// C 0 8 G 18/24
18/42
18/48

識別記号

F I
C 0 9 J 175/04
7/02
C 0 8 G 18/24
18/42
18/48

テマコード*(参考)
4 J 0 0 4
Z 4 J 0 3 4
4 J 0 4 0
Z
Z

審査請求 未請求 請求項の数14 O.L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-59556

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(22)出願日 平成11年3月8日(1999.3.8)

(72)発明者 渡辺 紀文

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 中村 尚穂

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 真下 幸文

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリウレタン粘着剤組成物及び該組成物を用いた塗工物

(57)【要約】

【課題】アクリル系粘着剤を用いた塗工物の剥離時の糊残り、粘着力の経時による上昇、安定な粘着力が得にくいという欠点、またウレタン系粘着剤の種々の欠点を改善したポリウレタン粘着剤組成物及び該組成物を用いた粘着力が強く、再剥離性が十分な塗工物を提供することである。

【解決手段】ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、及び有機ポリイソシアネートとをイソシアネート基と反応し得る官能基を有する粘着付与剤の存在下に2種類の触媒を用いて反応させたポリウレタン反応物(A)に多官能イソシアネート化合物(B)を配合することで先の課題を解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、及び有機ポリイソシアネートとをイソシアネート基と反応し得る官能基を有する粘着付与剤の存在下に2種類の触媒を用いて反応させたポリウレタン反応物(A)に多官能イソシアネート化合物(B)を配合してなるポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項2】2種類の触媒のうち少なくとも1種類が、有機金属系化合物であることを特徴とする請求項1記載のポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項3】2種類の触媒のうち少なくとも1種類が、有機錫系化合物であることを特徴とする請求項1記載のポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項4】2種類の触媒が、2-エチルヘキサン酸錫、ジブチル錫ジラウレートであることを特徴とする請求項1記載のポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項5】2-エチルヘキサン酸錫、ジブチル錫ジラウレートの重量比が、2-エチルヘキサン酸錫/ジブチル錫ジラウレート<1であることを特徴とする請求項4記載のポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項6】粘着付与剤がポリウレタン反応物(A)中、5~40重量%であることを特徴とする請求項1記載のポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項7】ポリウレタン反応物(A)を得る温度が、100°C以下であることを特徴とする請求項1ないし6何れか記載のポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項8】ポリエステルポリオールの一部もしくは全部が分子量2,000~4,000であり、かつ1分子中に少なくとも3個以上の水酸基を有することを特徴とする請求項1ないし7何れか記載のポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項9】ポリエーテルポリオールの一部もしくは全部が分子量2,000~4,000であり、かつ1分子中に少なくとも3個以上の水酸基を有することを特徴とする請求項1ないし7何れか記載のポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項10】請求項1ないし9何れか記載のポリウレタン粘着剤組成物の塗工物。

【請求項11】基材がプラスチックフィルムもしくはプラスチックシートであることを特徴とする請求項10記載の塗工物。

【請求項12】基材がポリウレタンであることを特徴とする請求項10記載の塗工物。

【請求項13】基材が紙であることを特徴とする請求項10記載の塗工物。

【請求項14】基材がポリウレタン発泡体であることを特徴とする請求項10記載の塗工物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリウレタン粘着

剤組成物および該粘着剤組成物を用いたテープ、ラベル、シール、化粧用シート、滑り止めシート、両面粘着テープ等の再貼付性に優れた塗工物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のアクリル系粘着剤を用いたテープ、ラベル、シール、化粧用シート、滑り止めシート、両面粘着テープ等の塗工物は、粘着力に優れているが、再貼付性が十分でなく被着体に貼付した後、被着体から剥がした時、被着体への糊残り、粘着力の上昇という問題があり、再貼付ができなかった。また、窓ガラス、自動車のガラス等にPETに粘着剤をコーティングしたシートを貼る場合、気泡がなく綺麗に貼るために貼り直しが容易ではなかった。

【0003】一方、ウレタン系粘着剤を用いたテープ、ラベル、シール、化粧用シート、滑り止めシート、両面粘着テープ等の塗工体は、塗工物に求められる種々の物性は、満足できるものの、樹脂溶液の高粘度化、反応制御、原料コスト等の問題があった。特に、反応の進行に伴う樹脂溶液の相溶性、架橋性を制御することが困難であった。また、ウレタン系粘着剤は、一般に粘着力が低いという問題があった。この解決方法として、粘着付与剤を添加することが考えられるが、一般に粘着付与剤はウレタン樹脂との相溶性が悪く、塗工液自体が濁ったり、塗工膜にも濁りがつきやすかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アクリル系粘着剤を用いた塗工物の剥離時の糊残り、粘着力の上昇、安定な粘着が得にくいという欠点、ウレタン系粘着剤の上記記載の種々の欠点を改善したポリウレタン粘着剤組成物および該粘着剤組成物を用いた再貼付性が良好な塗工物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】従来は、相溶性及び反応性の異なるポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールの様な2種類以上のポリオールと有機ポリイソシアネート化合物とを単独の触媒存在下で反応させていた。この系では、しばし反応溶液が濁ったり、ゲル化するという問題があった。特に反応温度が100°C以下の時に著しい。そこで反応条件を種々検討した結果、2種類の触媒を用いることにより、反応溶液が濁ったりゲル化したりすることなくポリウレタン樹脂が得られることを見い出した。また、反応を粘着付与剤の存在下に行うことでもウレタン樹脂との相溶性が良好で粘着力の強い粘着剤が得られることを見出した。

【0006】すなわち、第一の発明は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、及び有機ポリイソシアネートとをイソシアネート基と反応し得る官能基を有する粘着付与剤の存在下に2種類の触媒を用いて反応させたポリウレタン反応物(A)に多官能イソシアネート化合物(B)を配合してなるポリウレタン粘着剤組成物。

物である。第二の発明は、2種類の触媒のうち少なくとも1種類が、有機金属系化合物であることを特徴とする第一発明記載のポリウレタン粘着剤組成物である。第三の発明は、2種類の触媒のうち少なくとも1種類が、有機錫系化合物であることを特徴とする第一発明記載のポリウレタン粘着剤組成物である。

【0007】第四の発明は、2種類の触媒が、2-エチルヘキサン酸錫、ジブチル錫ジラウレートであることを特徴とする第一発明記載のポリウレタン粘着剤組成物である。第五の発明は、2-エチルヘキサン酸錫、ジブチル錫ジラウレートの重量比が、2-エチルヘキサン酸錫／ジブチル錫ジラウレート<1であることを特徴とする第四発明記載のポリウレタン粘着剤組成物である。第六の発明は、粘着付与剤がポリウレタン反応物（A）中、5～40重量%であることを特徴とする第一発明記載のポリウレタン粘着剤組成物である。第七の発明は、ポリウレタン反応物（A）を得る温度が、100°C以下であることを特徴とする第一ないし第六発明何れか記載のポリウレタン粘着剤組成物である。

【0008】第八の発明は、ポリエステルポリオールの一部もしくは全部が分子量2,000～4,000であり、かつ1分子中に少なくとも3個以上の水酸基を有することを特徴とする第一ないし第七発明何れか記載のポリウレタン粘着剤組成物である。第九の発明は、ポリエーテルポリオールの一部もしくは全部が分子量2,000～4,000であり、かつ1分子中に少なくとも3個以上の水酸基を有することを特徴とする第一ないし第七発明何れか記載のポリウレタン粘着剤組成物である。

【0009】第十の発明は、第一ないし第九発明何れか記載のポリウレタン粘着剤組成物の塗工物である。第十一の発明は、基材がプラスチックフィルムもしくはプラスチックシートであることを特徴とする第十発明記載の塗工物である。第十二の発明は、基材がポリウレタンであることを特徴とする第十発明記載の塗工物である。第十三の発明は、基材が紙であることを特徴とする第十発明記載の塗工物である。

【0010】第十四の発明は、基材がポリウレタン発泡体であることを特徴とする第十発明記載の塗工物である。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に用いるポリエステルポリオールとしては公知のポリエステルポリオールが用いられる。酸成分としてテレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸等が挙げられ、グリコール成分としてエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジゴール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3,3'-ジメチロールヘプタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、1,4-ブ

タンジオール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルベンタンジオール、ポリオール成分としてグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。その他、ポリカプロラクトン、ポリ(β-メチル-α-バレロラクトン)、ポリバレロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるポリエステルポリオール等も挙げられる。ポリエステルポリオールの分子量は低分子量から高分子量まで使用可能であるが、好ましくは分子量が1,000～5,000で2官能以上のポリエステルポリオール、更に好ましくはポリエステルの一部もしくは全部が分子量2,000～4,000の3官能以上である。ポリエステルポリオールの使用量はポリウレタン反応物（A）を構成するポリオール中1～50モル%が好ましい。

【0012】本発明に用いるポリエーテルポリオールとしては公知のポリエーテルポリオールが用いられる。例えば、プロピレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の低分子量ポリオールを開始剤として用いて、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物を重合させることにより得られるポリエーテルポリオール、具体的にはポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の官能基数が2以上のものが用いられる。ポリエーテルポリオールの分子量は低分子量から高分子量まで使用可能であるが、好ましくは分子量が1,000～5,000で2官能以上のポリエーテルポリオール、更に好ましくはポリエーテルポリオールの一部もしくは全部が分子量が2,000～4,000の3官能以上である。ポリエーテルポリオールの使用量はポリウレタン反応物（A）を構成するポリオール中1～80モル%が好ましい。

【0013】本発明に用いる3官能以上のポリオールは、分子量が2,000以下では反応性が高くなり、ゲル化しやすくなる。また、分子量が4,000以上ではポリオールは反応性が悪くなり、さらにはウレタン粘着剤の凝集力が小さくなる。

【0014】また、本発明では必要に応じて一部エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルベンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のグリコール類、エチレンジアミン、N-アミノエチルエタノールアミン、イソホロンジアミン、キシリレンジアミン等の多価アミン類も併用することができる。

【0015】本発明に用いられる有機ポリイソシアネート化合物としては公知の芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0016】芳香族ポリイソシアネートとしては1,3-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニル

ジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、ジアニシジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4, 4', 4"-トリフェニルメタントリイソシアネート等を挙げることができる。

【0017】脂肪族ポリイソシアネートとしてはトリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0018】芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては ω, ω' -ジイソシアネート-1, 3-ジメチルベンゼン、 ω, ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジメチルベンゼン、 ω, ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 4-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0019】脂環族ポリイソシアネートとしては3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシリイソシアネート、1, 3-シクロペプタンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシリイソシアネート)、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等を挙げができる。

【0020】また一部上記ポリイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、水と反応したビュウレット体、イソシアヌレート環を有する3量体等も併用することができる。

【0021】本発明に用いられるポリイソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)等が好ましい。

【0022】本発明に用いられるイソシアネート基と反応し得る官能基を有する粘着付与剤としては、公知にものが使用できる。例えば、カルボキシル基を有する天然ロジン、変性ロジンおよびその誘導体、水酸基等を有するフェノール系樹脂等がある。これら粘着付与剤はウレ

タン樹脂との化学結合を通して複合化されることから両者の相溶性が良くなる。また、他の粘着付与剤、例えば「接着・粘着の事典」(山口章三郎監修、朝倉書店)に記載されているようなポリテルペン系樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、シクロペプタジエン樹脂等も適宜変性することで使用可能となる。

【0023】本発明に用いられる触媒としては公知の触媒を使用することができる。例えば3級アミン系化合物、有機金属系化合物等が挙げられる。

【0024】3級アミン系化合物としてはトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7(DBU)等が挙げられる。

【0025】有機金属系化合物としては錫系化合物、非錫系化合物を挙げることができる。

【0026】錫系化合物としてはジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジプロマイド、ジブチル錫ジマレート、ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫スルファイド、トリブチル錫スルファイド、トリブチル錫オキサイド、トリブチル錫アセテート、トリエチル錫エトキサイド、トリブチル錫エトキサイド、ジオクチル錫オキサイド、トリブチル錫クロライド、トリブチル錫トリクロロアセテート、2-エチルヘキサン酸錫等が挙げられる。

【0027】非錫系化合物としては、例えばジブチルチタニウムジクロライド、テトラブチルチタネート、ブロキシチタニウムトリクロライドなどのチタン系、オレイン酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、安息香酸鉛、ナフテン酸鉛などの鉛系、2-エチルヘキサン酸鉄、鉄アセチルアセトネートなどの鉄系、安息香酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルトなどのコバルト系、ナフテン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛などの亜鉛系、ナフテン酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【0028】これらの触媒を使用する場合、ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールの2種類のポリオールが存在する系ではその反応性、相溶性の相違により、単独の触媒の系ではゲル化したり、反応溶液が濁るという問題が生じやすい。2種類の触媒を用いることにより、触媒の配位性、反応速度等が制御可能となり、これらの問題を解決することができる。その組み合わせとしては、3級アミン/有機金属系、錫系/非錫系、錫系/錫系等が用いられるが、好ましくは錫系/錫系、更に好ましくはジブチル錫ジラウレートと2-エチルヘキサン酸錫の組み合わせである。その配合比は重量で2-エチルヘキサン酸錫/ジブチル錫ジラウレート<1である。更に好ましくは0.2~0.6である。配合比が1以上では、触媒活性のバランスによりゲル化しやすくなる。これらの触媒使用量はポリオールと有機ポリイソシアネートの総量に対して0.01~1.0重量%である。

る。

【0029】本発明に用いられる多官能イソシアネート化合物（B）としては前述の有機ポリイソシアネート化合物及びそれらのトリメチロールプロパンアダクト体、水と反応したビュウレット体、またはイソシアヌレート環を有する3量体等が用いられる。

【0030】ポリウレタン反応物（A）を得るには、種々の方法が可能である、例えば1)全量仕込み、2)ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、粘着付与剤、触媒をフラスコに仕込んで有機ポリイソシアネートを滴下する、3)1段目でポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、触媒をフラスコに仕込み有機ポリイソシアネートを滴下し、2段目で粘着付与剤、或いは必要に応じて適宜有機ポリイソシアネートも滴下する。また、粘着付与剤を分割し、添加することも可能である。特に反応を制御する上では3)の方法が好ましい。

【0031】本発明に用いられるポリウレタン反応物（A）と多官能イソシアネート（B）の配合比は（A）100部（重量部）に対して（B）1～20部用いられる。1部以下では凝集力が低下し、20部以上では粘着力が低下する。好ましくは2～10部である。

【0032】本発明の粘着付与剤を含有するポリウレタン反応物（A）を得る反応の温度は100°C以下が好ましい。更に好ましくは85°C～95°Cである。反応温度が100°C以上になると反応速度、架橋構造の制御が困難であり、所定の分子量を有するポリウレタン反応物（A）が得難くなる。

【0033】本発明に使用される溶剤としては、公知のものを使用できる。例えば、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、キシレン、アセトン等が挙げられる。粘着付与剤、およびポリウレタン反応物（A）の溶解性、溶剤の沸点等の点から特にトルエンが好ましい。

【0034】本発明に関わるポリウレタン粘着剤には必要に応じてタルク、炭酸カルシウム、酸化チタン等の充填剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、光安定剤等の添加剤を配合しても良い。

【0035】本発明に関わるポリウレタン粘着剤は、プラスチックフィルム、プラスチックシート、ポリウレタン、紙、ポリウレタン発泡体等である基材に塗工され用いられる。該塗工物は、テープ、ラベル、シール、化粧用シート、滑り止めシート、両面粘着テープ等としてに好適に使用される。

【0036】本発明におけるプラスチックフィルムまたはプラスチックシートとしては、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ナイロンフィルム、処理ポリオレフィンフィルム、未処理ポリオレフィンフィルム等が挙げられる。特に密着性、塗工の容易性からPETフィルムまたはシートが好ましい。それらの基材の厚みは15～100μmである

ものが好ましい。また基材への粘着剤の塗工厚みは5～100μmが好ましい。

【0037】本発明におけるポリウレタン基材としては、ポリウレタンシート、ポリウレタンフィルム、ポリウレタン発泡体等のポリウレタン成型加工品等が挙げられる。これらの基材の厚みは発泡体の場合も含めて20～50,000μmであり、基材への塗工厚みは5～100μmが好ましい。

【0038】本発明における紙基材としては、普通紙、コート紙、アート紙等が挙げられる。これらの基材の厚みは15～5,000μmであるものが好ましい。また基材への粘着剤の塗工厚みは5～100μmが好ましい。

【0039】以下に合成例について説明する。

【0040】合成例1

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエステルポリオールP-1010(2官能ポリエステルポリオール、OH価112、クラレ株式会社製)108g、ポリエーテルポリオールG-2000(3官能ポリエーテルポリオール、OH価112、旭電化株式会社製)67g、ヘキサメチレンジイソシアネート(住友バイエル株式会社製)26g、トルエン147g、触媒として2-エチルヘキサン酸鉄0.03g、ナフテン酸鉛0.04gを仕込み、90°Cまで徐々に昇温し60分間反応を行う。次にロジンエステル(スーパーESTER A-115、荒川化学工業(株)製、酸価20以下)を20g添加し、更に3時間反応させた。赤外分光光度計(IR)で残存イソシアネート基を確認し消えていたら反応を終了し冷却する。この反応溶液は透明で固形分60%、粘度3,500cps、MN(数平均分子量)13,000、MW(重量平均分子量)45,000であった。

【0041】合成例2

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエステルポリオールF-2010(3官能ポリエステルポリオール、OH価85、クラレ株式会社製)31g、ポリエーテルポリオールPP-2000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価56、三洋化成工業株式会社製)152g、イソホロジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製)17.5g、トルエン147g、触媒として2-エチルヘキサン酸鉄0.03g、2-エチルヘキサン酸錫0.02gを仕込み、90°Cまで徐々に昇温し60分間反応を行う。次にロジンエステル(スーパーESTER A-115、荒川化学工業(株)製、酸価20以下)を20g添加し、更に4時間反応させた。IRで残存イソシアネート基を確認し消えていたら反応を終了し冷却する。この反応溶液は透明で固形分60%、粘度3,000cps、MN15,000、MW50,000であった。

【0042】合成例3

搅拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエステルポリオールP-1010(2官能ポリエステルポリオール、OH価11.2、クラレ株式会社製)81g、ポリエーテルポリオールG-3000B(3官能ポリエーテルポリオール、OH価5.6、旭電化株式会社製)101g、ヘキサメチレンジイソシアネート(住友バイエル株式会社製)19.5g、酢酸エチル148g、触媒として2-エチルヘキサン酸鉄0.03g、テトラブチルチタネート0.02gを仕込み、75℃まで徐々に昇温し60分間反応を行う。次にロジンエステル(スーパーESTER A-11.5、荒川化学工業(株)製、酸価20以下)を20g添加し、更に4時間反応させた。IRで残存イソシアネート基を確認し消えていたら反応を終了し冷却する。この反応溶液は透明で固形分60%、粘度3,000cps、MN16,500、MW50,000であった。

【0043】合成例4

搅拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエステルポリオールP-1010(2官能ポリエステルポリオール、OH価11.2、クラレ株式会社製)81g、ポリエーテルポリオールG-3000B(3官能ポリエーテルポリオール、OH価5.6、旭電化株式会社製)101g、ヘキサメチレンジイソシアネート(住友バイエル株式会社製)19.5g、トルエン148g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05g、2-エチルヘキサン酸錫0.02gを仕込み、90℃まで徐々に昇温し20分間反応を行う。次にロジンエステル(スーパーESTER A-11.5、荒川化学工業(株)製、酸価20以下)を20g添加し、更に3時間反応させた。IRで残存イソシアネート基を確認し消えていたら反応を終了し冷却する。この反応溶液は透明で固形分60%、粘度2,800cps、MN14,500、MW40,000であった。

【0044】合成例5

搅拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエステルポリオールP-1010(2官能ポリエステルポリオール、OH価11.2、クラレ株式会社製)67g、ポリエーテルポリオールPP-2000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価5.6、三洋化成工業株式会社製)107g、ヘキサメチレンジイソシアネート(住友バイエル株式会社製)27g、トルエン147g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.03g、2-エチルヘキサン酸錫0.02gを仕込み、90℃まで徐々に昇温し20分間反応を行う。次にロジンエステル(スーパーESTER A-11.5、荒川化学工業(株)製、酸価20以下)を20g添加し、更に3時間反応させた。IRで残存イソシアネート基を確認し消えていたら反応を終了し冷却する。この反応溶液は透明で固形分60%、粘度3300cps、MN16,000、MW42,000であった。

【0045】合成例6

搅拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエステルポリオールP-1010(2官能ポリエステルポリオール、OH価11.2、クラレ株式会社製)56g、ポリエーテルポリオールPP-2000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価5.6、三洋化成工業株式会社製)91g、ロジンエステル(スーパーESTER A-12.5、荒川化学工業(株)製、酸価20以下)20g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製)22g、タケネートD-140N(イソホロンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体、武田薬品工業株式会社製)31g、トルエン147g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.03g、2-エチルヘキサン酸錫0.02gを仕込み、90℃まで徐々に昇温し4時間反応を行う。IRで残存イソシアネート基を確認し消えていたら反応を終了し冷却する。この反応溶液は透明で固形分60%、粘度2200cps、MN13,500、MW43,000であった。

【0046】合成例7

搅拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエステルポリオールP-2010(2官能ポリエステルポリオール、OH価5.6、クラレ株式会社製)90g、ポリエーテルポリオールG-2000(3官能ポリエーテルポリオール、OH価8.5、旭電化株式会社製)24g、ヘキサメチレンジイソシアネート(住友バイエル株式会社製)17.5g、酢酸エチル101g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、沸点温度まで徐々に昇温し20分間反応を行う。次にロジンエステル(スーパーESTER A-11.5、荒川化学工業(株)製、酸価20以下)を20g添加し、更に3時間反応させた。IRで残存イソシアネート基を確認し消えていたら反応を終了し冷却する。この反応溶液はやや濁った状態で固形分60%、粘度3200cps、MN14,500、MW50,000であった。

【0047】合成例8

搅拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエステルポリオールP-2010(2官能ポリエステルポリオール、OH価5.6、クラレ株式会社製)90g、ポリエーテルポリオールG-2000(3官能ポリエーテルポリオール、OH価8.5、旭電化株式会社製)24g、ヘキサメチレンジイソシアネート(住友バイエル株式会社製)17g、酢酸エチル87g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、80℃まで徐々に昇温し4時間反応を行う。IRで残存イソシアネート基を確認し消えていたら反応を終了し冷却する。この反応溶液はやや濁った状態で固形分60%、粘度3500cps、MN15,500、MW52,000であった。

合成例9

攪拌機、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにブチルアクリレート75g、2-エチルヘキシルアクリレート20g、2-ヒドロキシエチルアクリレート5g、酢酸エチル135g、トルエン15g、過酸化ベンゾイル0.2gからなる溶液を還流冷却器を備えた反応器に入れ、窒素ガス気流下、約80°Cにて8時間反応を行う。この溶液は無色透明で固形分40%、粘度5, 200 c p sであった。

【0048】

【実施例】以下に実施例と比較例について述べる。

【0049】表1にポリウレタン粘着剤組成を示す。

【0050】表2に粘着力、保持力試験結果を示す。

【0051】表3にボールタック試験及び再剥離性試験結果を示す。

【0052】試験項目は次ぎの通りである。

塗工方法：上記粘着剤溶液を剥離紙に乾燥塗膜が25μmになるように塗工し100°C-2分乾燥し、塗工物を作成する。室温で1週間エージング後、物性を測定した。

粘着力：粘着シートを厚さ2mmのステンレス板(SUS)

【表1】

実施例	樹脂	重量部	多官能イソシアネート	重量部
実施例1	合成例1	100	タケネート160N	4
実施例2	合成例2	100	タケネート160N	4
実施例3	合成例3	100	タケネート160N	4
実施例4	合成例4	100	タケネート160N	4
実施例5	合成例5	100	タケネート160N	4
実施例6	合成例6	100	タケネート160N	4
比較例1	合成例7	100	タケネート160N	4
比較例2	合成例8	100	タケネート160N	4
比較例3	合成例9	100	タケネート160N	0

【0055】配合は、ポリウレタン反応物(A)の固形分100gに対して多官能イソシアネート化合物(B)の固形分4gを添加した。多官能イソシアネート化合物(B)タケネートD-160N(ヘキサメチレンジイソ

S304)に23°C-65%RHにて粘着し、JISに準じてロール圧着し20分後、ショッパー型剥離試験器にて剥離強度(180度ピール、引っ張り速度300mm/分)を測定した。

【0053】保持力：粘着シートを厚さ2mmのステンレス板(SUS304)に面積25mm×25mmとして貼合させ、JISに準じてロール圧着し、40°C中に20分間放置後に1kgの荷重をかけ、落下するまでの秒数または60分後のずれを測定した。

ボールタック：J. Dow式ローリングボール法にて23°C-65%RHの条件下で測定した。

剥離性：粘着シートをステンレス板(SUS304)、ガラス板に貼着した後、40°C-65%RHの条件下に放置し、23°C-65%RHに冷却した後、剥離し、糊残り性を目視評価した。剥離後、被着体への糊移行の全くないものを○、極僅かにあるものを△、部分的にあるものを△、完全に移行しているものを×として評価した。

【0054】

【表1】

シアネートトリメチロールプロパンアダクト体)、武田薬品工業(株)製

【0056】

【表2】

【表2】

実施例及び比較例	基材	粘着力 (g f)	保持力 (mm)
実施例 1	P E T P U	2 8 0 3 4 0	N. C. N. C.
実施例 2	P E T P U	1 8 0 2 5 0	N. C. N. C.
実施例 3	P E T P U	2 8 0 3 5 0	N. C. N. C.
実施例 4	P E T P U	4 0 0 4 8 0	N. C. N. C.
実施例 5	P E T P U	4 3 0 4 5 0	N. C. N. C.
実施例 6	P E T P U	4 8 0 5 7 0	N. C. N. C.
比較例 1	P E T P U	5 3 0 5 8 0	N. C. N. C.
比較例 2	P E T P U	5 0 0 5 5 0	N. C. N. C.
比較例 3	P E T P U	8 0 0 7 7 0	S. D. S. D.

【0057】

【表3】

【表3】

実施例及び比較例	基材	ポールタック (NO.)	再剥離性	
			S U S	ガラス
実施例 1	P E T P U	4 5	○ ○	○ ○
実施例 2	P E T P U	4 4 - 5	○ ○	○ ○
実施例 3	P E T P U	4 5	○ ○	◎ ◎
実施例 4	P E T P U 紙	4 5	◎ ◎	◎ ◎
実施例 5	P E T P U	4 4 - 5	○ ○	○ ○
実施例 6	P E T P U	4 5	○ ○	○ ○
比較例 1	P E T P U	4 - 5 5	△ △	△ △
比較例 2	P E T P U	4 - 5 5	△ △	△ △
比較例 3	P E T P U 紙	6 - 7 6 - 7	× × ×	△ △ △

【0058】

基材 : P E T (ポリエチレンテレフタレート) フィルム厚: 25μ
 PU (ポリウレタン) フィルム厚: 50μ
 紙 フィルム厚: 30μ

* N. C. : ノンクリープ

* S. D. : スリップダウン

【0059】以上の結果より、本発明によるポリウレタ

ン粘着剤は合成に2種類の触媒を併用することでゲル

化、樹脂溶液の濁りが無く、また粘着付与剤の存在下で合成することから粘着力が大きく相溶性に優れた粘着剤が得られる。該ウレタン粘着剤組成物を用いた塗工物は、粘着力、保持力、再剥離性に優れていることが解る。

【0060】

【発明の効果】本発明のポリウレタン粘着剤組成物は、合成において2種類の触媒を用いることによりゲル化、樹脂溶液の濁りが起らなく、高凝集力の樹脂が得られる。更にはアクリル系粘着剤に比べて糊残りが少なく、再剥離性に優れてた塗工物が得られる。

フロントページの続き

(51) Int.CI.7
C 08 G 18/64

識別記号

F I
C 08 G 18/64

テマコード(参考)

Fターム(参考) 4J004 AA14 AA17 AB01 CA02 CA04
CA06 CB02 CB04 CC02 EA05
FA01 FA10
4J034 BA03 DC06 DF11 DF12 DF16
DF21 DG02 DG03 DG04 HA01
HA07 HA08 HA13 HC03 HC08
HC12 HC22 JA43 JA44 KA01
KC17 KD04 QB19 QC03 RA07
RA08 SA01 SB04 SB05 SC03
4J040 EF101 EF102 EF111 EF131
EF132 EF141 EF142 EF201
EF202 EF231 EF232 EF282
HB24 HD41 HD42 JA09 JB09
KA14 KA26 LA01 LA06 MA09
MA10 MB01 MB03 QA01 QA05